

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086588

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C07C 69/753

B41M 5/26

C07C 69/757

G11B 7/24

(21)Application number : 10-279467

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 14.09.1998

(72)Inventor : NISHINO HIDEO  
INOUE YOSHIHISA

## (54) NORBONADIENE-QUADRICYCLANE DERIVATIVE AND OPTICAL RECORDING MEDIUM

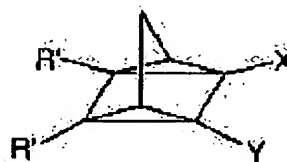
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound capable of improving a recording capacity and writing and erasing without being influenced by the glass transition temperature of a matrix resin, useful for an optical recording medium.

SOLUTION: This chiral norbonadiene-quadricyclane derivative is shown by formula I [R1 is H, an aliphatic or alicyclic hydrocarbon group; X is a H, a halogen, cyano or the like; Y is Ar (Ar is a halogen, cyano or the like) or a CO-Ar] of formula I or formula II such as methyl-3-(1-naphthyl) bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-diene-2-carboxylate. The compounds of formula I and formula II can be subjected to a normal and reverse reactions with light rays. The chiral compound of formula I or formula II can be synthesized by known various reaction means. For example, cyclopentadiene and methyl-3-(1-naphthyl) propionate are subjected to a Diels-Alder reaction. Consequently a recording medium for increasing a recording capacity can be expected.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(2)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86588

(P2000-86588A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 69/753		C 0 7 C 69/753	C 2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		69/757	4 H 0 0 6
C 0 7 C 69/757		G 1 1 B 7/24	5 1 6 5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 1 6	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-279467

(22) 出願日 平成10年9月14日 (1998.9.14)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年3月14日  
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第74春季年会  
 1998年講演予稿集 ▲ I I ▼」に発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 西野 英雄

大阪府豊中市上野東2-19-55 ハイム豊  
中 上野東501

(72) 発明者 井上 佳久

大阪府豊中市東泉丘4-3-5-1308

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

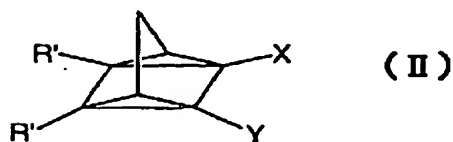
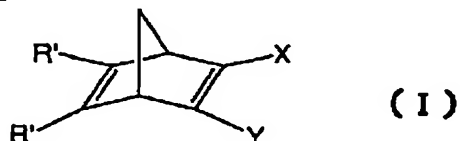
(54) 【発明の名称】 ノルボナジェン-クワドリシクラン誘導体と光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 記録容量を増大し、安定した光情報記録を可能とする。

【解決手段】 次式 (I) または (II)

【化1】



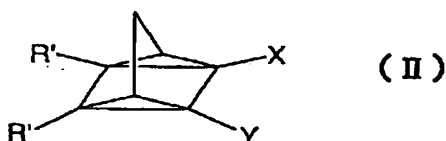
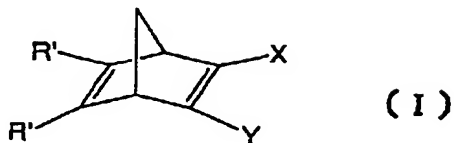
(式中の R<sup>1</sup> は、水素原子または脂肪族もしくは脂環式炭化水素基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または芳香族炭化水素基を除く有機基を示し、Yは、-Ar または -CO-Ar 基を示し、Ar は、ハロ

ゲン原子、シアノ基または有機基で置換されていもよい芳香族もしくは芳香脂肪族炭化水素基を示す) で表わされるキラルな化合物であるノルボナジェン-クワドリシクラン誘導体を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式 (I) または (II)

【化1】



(式中の $R^1$ は水素原子または脂肪族もしくは脂環式炭化水素基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または芳香族炭化水素基を除く有機基を示し、Yは、 $-Ar$ または $-CO-Ar$ 基を示し、Arは、ハロゲン原子、シアノ基または有機基で置換されていてもよい芳香族もしくは芳香脂肪族炭化水素基を示す)で表わされるキラルな化合物であることを特徴とするノルボナジエン-クワドリシクラン誘導体。

【請求項2】 副反応なしに繰り返し式(1)および(2)の化合物の光による正逆両反応が可能とされる請求項1のノルボナジエン-クワドリシクラン誘導体。

【請求項3】 請求項1または2のノルボナジエン-クワドリシクラン誘導体による円偏光または旋光度の変化で光記録するようにしたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項4】 高分子物質をマトリックスとしてなる請求項3の光記録媒体。

【請求項5】 光または熱による電子移動反応で記録消去が行える請求項3または4の光記録の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、ノルボナジエン-クワドリシクラン誘導体と光記録媒体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、異性化に基づく光吸収波長の変化とともに、円偏光または旋光度の変化を利用して飛躍的に記録容量を増大させることのできる新しい光記録媒体と、これを可能とするノルボナジエン-クワドリシクラン誘導体に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】近年、書込みと消去の可変性と高記録容量とから記録媒体にとって最も重要な要件となってきた。また、記録媒体には、従来より、数多くの有機化合物が、書き込みと消去を可能とするかどうかの点において光記録媒体用の材料として検討されている。たとえばその例がフォトクロミック化合物である。

【0003】しかしながら、従来検討されてきている光

記録材料は、いずれも主として異性化に基づく光吸収波長の変化のみを利用して情報記録するものであるため、その記録容量の向上には制約があり、また、光異性化の際には分子容積や構造変化が大きく、樹脂をマトリックスとした場合には樹脂のガラス転移温度による書き込みと消去のための能力の変化が大きという問題があった。

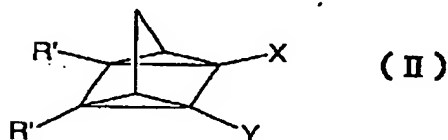
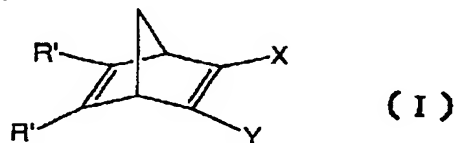
【0004】そこで、この出願の発明は、以上のとおり従来の技術の問題点を解消し、記録容量の向上と、マトリックス樹脂のガラス転移温度に左右されずに書き込みと消去を行うことのできる、光記録媒体用の新しい有機化合物これを用いた光記録媒体とを提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第1には次式(I)または(II)

【0006】

【化2】



【0007】(式中の $R^1$ は水素原子または脂肪族もしくは脂環式炭化水素基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または芳香族炭化水素基を除く有機基を示し、Yは、 $-Ar$ または $-CO-Ar$ 基を示し、Arは、ハロゲン原子、シアノ基または有機基で置換されていてもよい芳香族もしくは芳香脂肪族炭化水素基を示す)で表わされるキラルな化合物であることを特徴とするノルボナジエン-クワドリシクラン誘導体を提供する。

【0008】そして第2には、副反応なしに繰り返し式(1)および(2)の化合物の光による正逆両反応が可能とされる前記のノルボナジエン-クワドリシクラン誘導体を提供する。また、この出願の発明は、第3には、前記のノルボナジエン-クワドリシクラン誘導体による円偏光または旋光度の変化で光記録するようにしたことを特徴とする光記録媒体を提供し、第4には、高分子物質をマトリックスとしてなる前記光記録媒体を、第5には、光または熱による電子移動反応で記録消去が行える前記光記録媒体をも提供する。

【0009】

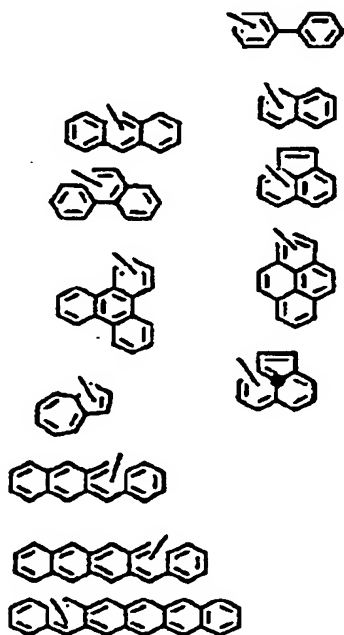
【発明の実施の形態】この出願の発明は以上のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。まず、この発明においてノルボルナジエン-クワドリシクラン誘導体と総称されるキラルな化合物である前記の式(I)または(II)で表わされる化合物では、 $R^1$ は、水素原子、または脂肪族もしくは脂環式の炭化水素を示している。ここでの炭化水素基は、飽和または不飽和であってよく、たとえば $-(CH_2)_n C H_3$ 、 $-(CH_2)_n CH=CH)_m C H_3$  ( $n, m$ は各々0もしくは1以上の数を示す)で表わされるアルキル基がアルケニル基としての脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基やシクロアルケニル基、シクロアルキルアルキル基、さらにはアダマンタニル基、アダマンタンメチル基、アダマンタンエチル基等の脂環式炭化水素である。

【0010】式(I)または(II)における符号Xは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族炭化水素基を除く有機基を示し、またYは、 $-Ar$ または $-CO-Ar$ 基を示し、 $Ar$ は、ハロゲン原子、シアノ基または有機基を置換していてもよい芳香族もしくは芳香脂肪族炭化水素基を示している。ここで、前記有機基としては、たとえば $-R$ 、 $-QR$ 、 $-CO_2 R$  ( $R$ は、水素原子；アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アダマンタニル基、アダマンタンメチル基、アダマンタンエチル基等の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基を示す)等であってよい。

【0011】また、符号Yの $Ar$ に関する芳香族もしくは芳香脂肪族炭化水素基としては、単環もしくは多環で、多環の場合には、縮合環もしくは非縮合環のものであってよい。この $Ar$ については、たとえば次のものが例示される。

【0012】

【化3】



【0013】また、 $Ar$ は、異種原子を環構成原子として含むものであってもよい。たとえば、酸素原子、窒素原子等の環構成原子とするものである。この発明の前記式(I)で表わされる光学活性なノルボルナジエン化合物と式(II)が表わされるクワドリシクラン化合物は、この各々に光照射すると相互変換し光異性化する。そして、この発明のノルボルナジエン-クワドリシクラン誘導体は、この光異性化に基づく光吸収波長の変化を利用して情報記録を行うことができるとともに、それに加えて、円偏光または旋光度の変化を利用した情報記録も可能とされる。

【0014】すなわち、この発明の光学活性なノルボルナジエン-クワドリシクラン誘導体の場合には、光情報記録のための次の特徴を有している。

- (1) 異性化により十分な吸収波長変化がみられる(20 nm以上)。
- (2) モル円二色性が大きい。
- (3) 旋光度の変化が大きく望ましくは符号が変化する。
- (4) 副反応がなく繰り返し正逆両反応を光によって行わせることができる。
- (5) 光異性化においては、大きな分子容量の変化が少なく、構造変化も少ない。
- (6) 高分子樹脂をマトリックスとした場合でも、そのガラス転移温度に左右されることなしに光によって書き込みが可能である。
- (7) 記録消去が光または熱による電子移動で行える。

【0015】以上のことから、この発明においては、飛躍的に記録容量を増大させた、書き込みおよび消去が安定して可能な光情報記録媒体が提案されることにある。前記(4)(5)の光異性化について補足すると、光異性化とは別に熱による異性化も可能とされる。たとえば、クワドリシクランの吸光度が大きい波長にて直接光励起することでクワドリシクランからノルボルナジエンへ光異性化することは知られているが、有機、無機電子移動型増感材共存下、熱にても光増感においてもクワドリシクランをラジカルイオンにすれば、容易にノルボルナジエンイオンへ異性化する。これらのイオンはその後中性化し、ニュートラル分子(ノルボルナジエン)となる。

【0016】読み込みと消去のサイクルは基本的に前記の双方向の異性化を進めることに該当し、後述の実施例にも示した等吸収点(UV)があることは光による双方向の異性化が副反応なしに進行することを示している。そして、記録の消去については、たとえば

- 1) 有機、無機電子移動型増感材共存下、熱または光増感
- 2) クワドリシクランの吸光度が大きい波長にて直接光励起することでクワドリシクランからノルボルナジエンへ光異性化

として考えることができる。

【0017】この記録媒体については、この発明のノルボナジエンクワドリシクラン誘導体の式(I)または(II)のいずれかの化合物と、高分子樹脂マトリックス材とともに、さらにはバインダーや分散剤、劣化防止剤等の各種の必要とされる成分を配合することにより形成される。マトリックスとして用いる高分子樹脂は、ポリカーボネートをはじめとする、アモルファス高分子が望ましく、記録媒体の光吸収に影響が少ない構成が望ましい。しかしながら、ノルボナジエンへ光異性化を考えるとほとんどの高分子はこの制限を受けないことになる。この発明の前記の誘導体化合物は異性化に伴う分子容積の変化が小さいのでマトリックス高分子のガラス転移温度の制約が少なく、比較的高いガラス転移温度を示す高分子でもマトリックスとして使用できる。

【0018】従って、ポリエチレン、アクリル樹脂等もその対象となるばかりでなく、無色透明なポリイミド等も考慮される。なお、この発明のノルボナジエンクワドリシクラン誘導体は異性化しても置換基のコンフォメーションの変化が小さいことが分子軌道計算で示唆され、分光(UV)データもアクリル部分と芳香族部位が平行でないことを示している。

【0019】分子容積の変化が大きいとマトリックス中で異性化に伴い回りのマトリックス分子が大きく変化する必要があるが、従って高いガラス転移温度の高分子は使用できないが、この発明にはそのような制約はない。前記の式(I)または(II)のキラルな化合物は、公知の各種の反応手段によって合成することができ、式(II)のクワドリシクラン化合物は対応する式(I)のノルボナジエン化合物の光異性化により合成することもできる。そして、精製後は、光学分割することにより光学活性化化合物として取得することができる。

【0020】そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

(1-NN)  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 (d, 1H,  $J = 8.1$ ),

7.80 (d, 1H,  $J = 8.3$ ), 7.52–7.43 (m, 3H), 7.44 (d, 1H,  $J = 8.1$ ), 7.13–7.11 (dd, 2H,  $J = 4.6, 1.5$ ), 6.97 (br. s, 1H), 4.19 (s, 1H), 3.82 (s, 1H), 3.43 (s, 3H), 2.56 (s, 1H), 2.22 (dt, 1H,  $J = 6.6, 1.5$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.5, 165.6, 144.0, 142.5, 141.5, 135.7, 133.5, 130.6, 128.4, 128.1, 125.9, 125.8, 125.6, 125.1, 123.8, 72.1, 59.8, 52.2, 51.1; IR (KBr) 3067, 3046, 2999, 2977, 2949, 1689, 1436, 1242  $\text{cm}^{-1}$ ; ms (FAB, *m*-nitrobenzyl alcohol)  $m/z$  276 ( $M^+$ ), 245, 210; UV-vis (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 211.5 (4.12), 224.5 (4.68), 284 (3.79), 297 (3.82). Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : C, 82.58; H, 5.84. Found: C, 82.47; H, 5.74.

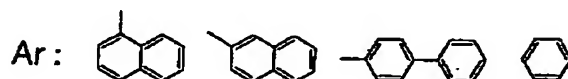
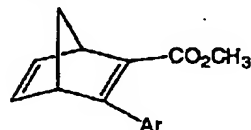
【0027】同様にして、シクロペンタジェルとのディールズアルダー反応により前記各種のノルボナジエン化合物 2-NN, 4-BN, PN を合成した。各々物性

【0021】

【実施例】(実施例1) 次式で表わされる、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基を各々符号 Ar として結合するノルボナジエン化合物 (PN, 4BN, 1-NN, 2-NN) を合成した。

【0022】

【化4】



1-NN

2-NN

4-BN

PN

【0023】1-NNの合成を例示すると次のとおりである。すなわち、シクロペンタジェン (2.60 g, 0.039 mol) およびメチル-3-(1-ナフチル)プロピオレート (6.81 g, 0.032 mol) とを、ステンレスオートクレーブ内にて、175℃の温度で、18時間、ベンゼン溶媒中においてディールズアルダー反応させた。

【0024】前記1-NNとして、メチル-3-(1-ナフチル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2, 5-ジエン-2-カルボキシレート (2.79 g, 0.01 mol, 収率31.3%) を得た。このものは、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (トルエン) により精製し、さらにエタノールにより再結晶させた。

【0025】mp 94.5–95.0℃。この1-NN化合物の物性値は次のとおりである。

【0026】

【表1】

体は次のとおりである。

【0028】

【表2】

2-NN. Yield 77%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.97 (s, 1H), 7.87–7.80 (m, 2H), 7.80 (d, 1H,  $J = 8.8$ ), 7.64 (dd, 1H,  $J = 8.8, 2.0$ ), 7.49–7.46 (m, 2H), 7.02 (dd, 1H,  $J = 5.0, 2.9$ ), 6.99 (dd, 1H,  $J = 5.0, 2.9$ ), 4.11 (dd, 1H,  $J = 2.9, 1.6$ ), 3.98 (bs, 1H), 2.32 (dt, 1H,  $J = 5.0, 1.6$ ), 2.12 (dt, 1H,  $J = 5.0, 1.6$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.1, 143.7, 143.7, 139.2, 133.2, 133.2, 132.8, 127.1, 127.0, 127.0, 126.9, 126.5, 126.1, 125.9, 125.9; IR (KBr) 3058, 2997, 2947, 1707, 1706, 1434, 1233  $\text{cm}^{-1}$ ; ms (FAB, *m*-nitrobenzyl alcohol)  $m/z$  276 ( $M^+$ ), 245, 210; UV - vis (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 218 (4.56), 268 (4.11), 316 (4.05). Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : C, 82.58; H, 5.84. Found: C, 82.53; H, 5.99.

4-BN. Yield 32.6%; mp 76.5–77.0  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.66–7.59 (m, 2H), 7.62 (d, 2H,  $J = 8.1$ ), 7.61 (d, 2H,  $J = 8.1$ ), 7.45 (t, 2H,  $J = 7.6$ ), 7.35 (t, 1H,  $J = 7.6$ ), 7.00 (ddd, 1H,  $J = 4.9, 1.5, 1.5$ ), 6.94 (ddd, 1H,  $J = 4.9, 1.5, 1.5$ ), 4.08 (bs, 1H), 3.91 (bs, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.27 (d, 1H,  $J = 6.6$ ), 2.09 (d, 1H,  $J = 6.6$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.5, 143.7, 143.6, 143.6, 141.3, 140.7, 140.6, 138.9, 134.4, 128.8, 128.3, 127.0, 126.4, 70.5, 58.4, 53.1, 51.3; ms (FAB, *m*-nitrobenzyl alcohol)  $m/z$  302 ( $M^+$ ), 271, 243, 236; IR (KBr) 3075, 3033, 3010, 2993, 2968, 2942, 1699, 1429, 1293  $\text{cm}^{-1}$ . UV - vis (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 247 (4.08), 315 (4.26). Anal. Calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : C, 83.42; H, 6.00. Found: C, 83.16; H, 6.08.

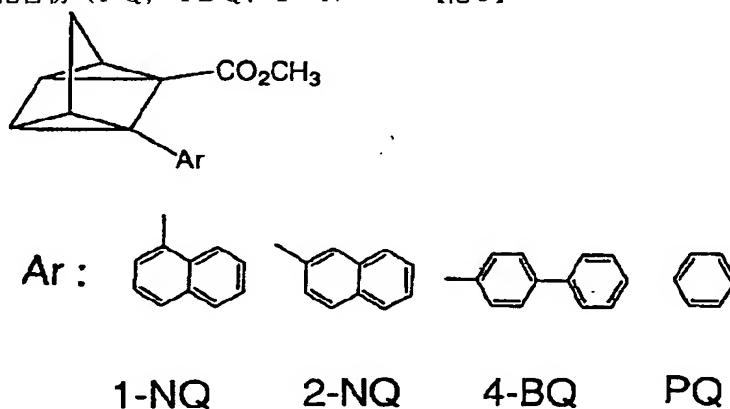
PN. Yield 76%; mp 123.0–123.5  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.53 (d, 2H,  $J = 7.3$ ), 7.35 (dd, 2H,  $J = 7.3, 6.8$ ), 7.31 (d, 2H,  $J = 6.8$ ), 6.98 (d, 1H,  $J = 2.9$ ), 6.93 (d, 1H,  $J = 2.9$ ), 4.06 (s, 1H), 3.86 (bs, 1H), 3.67 (bs, 3H), 2.25 (d, 1H,  $J = 6.8$ ), 2.07 (dt, 1H,  $J = 6.8, 1.5$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.9, 143.6, 140.8, 139.9, 135.5, 135.5, 128.5, 128.3, 127.7, 70.5, 58.4, 53.0, 51.2; ms (FAB, *m*-nitrobenzyl alcohol)  $m/z$  226 ( $M^+$ ), 211, 167, 66; IR (KBr) 3062, 3030, 2952, 1735, 1438, 1254  $\text{cm}^{-1}$ . UV - vis (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 221.5 (3.94), 293.5 (3.81). Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : C, 79.62; H, 6.24. Found: C, 79.83; H, 6.32.

【0029】(実施例2)次式で表わされる、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基を各々符号Arとして結合するワクドリシクラン化合物(PQ, 4-BQ, 1-N

Q, 2-NQ)を合成した。

【0030】

【化5】



【0031】1-NQの合成を例示すると次のとおりである。すなわち、実施例1において合成した1-NN (1.5 g, 0.00543 mol)のアセトニトリル (160 mol) 溶液にバイレックスフィルターを通して光照射し、次いでシリカゲルクロマトグラフィ (トルエン) 精製し、その後、ヘキサンにより再結晶して、前記1-NQワクドリシクラン化合物を得た (1.21

g, 0.00438 mol, 収率81%) mp 112.5–113 $^{\circ}\text{C}$ 。

【0032】この1-NQ化合物の物性値は次のとおりである。

【0033】

【表3】

## 1-NQ.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.94 (bs, 1H), 7.83 (dd, 1H, *J* = 6.4, 2.4), 7.74 (d, 1H, *J* = 7.3), 7.49–7.44 (m, 2H), 7.40–7.34 (m, 2H), 3.22 (s, 3H), 2.69 (dd, 1H, *J* = 4.8, 2.4), 2.63 (d, 1H, *J* = 11.7), 2.60 (m, 1H), 2.36 (dd, 1H, *J* = 4.8, 2.4), 2.32 (d, 1H, *J* = 11.7), 1.77 (d, 1H, *J* = 3.9); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.2, 134.3, 133.7, 133.3, 128.2, 127.4, 126.3, 125.5, 125.4, 125.1, 50.8, 37.2, 32.6, 31.9, 31.6, 31.1, 29.0, 19.7; IR (KBr) 3068, 3042, 2956, 2929, 1696, 1110 cm<sup>-1</sup>; ms (FAB, *m*-nitrobenzyl alcohol) *m/z* 276 (M<sup>+</sup>), 245, 210; UV - vis (hexane): λ<sub>max</sub> (log ε) = 225 (4.82), 284 (3.90). Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C, 82.58; H, 5.84. Found: C, 82.41; H, 5.82.

【0034】同様にして、実施例1において得た2-N Qを合成した。その物性値は次のとおりである。  
N、4-BN、PNの各ノルボナジエン化合物より前記 【0035】  
各々のクワドリシクラン化合物2-NQ、4-BQ、P 【表4】

2-NQ. Yield 60.7%; mp 80–80.5 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.78–7.74 (m, 2H), 7.75 (d, 1H, *J* = 8.8), 7.65 (bs, 1H), 7.45–7.38 (m, 2H), 7.40 (d, 1H, *J* = 8.8), 3.51 (s, 3H), 2.63 (dd, 1H, *J* = 4.8, 2.0), 2.50 (dd, 1H, *J* = 3.4, 2.0), 2.43 (d, 1H, *J* = 11.7), 2.35 (dd, 1H, *J* = 4.8, 2.0), 2.19 (d, 1H, *J* = 11.7), 1.79 (dd, 1H, *J* = 3.4, 2.0); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.4, 134.7, 133.2, 132.2, 127.7, 127.5, 126.9, 126.2, 126.1, 125.8, 125.3, 51.2, 33.3, 33.1, 32.5, 31.8, 21.1, 21.1; IR (KBr) 3057, 2950, 2933, 2859, 1716, 1172 cm<sup>-1</sup>; ms (FAB, *m*-nitrobenzyl alcohol) *m/z* 276 (M<sup>+</sup>), 245, 210; UV - vis (hexane): λ<sub>max</sub> (log ε) = 222 (4.77), 278 (3.78). Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C, 82.58; H, 5.84. Found: C, 82.94; H, 6.10.

4-BQ. Yield 67.3%; mp 64.5–65.0 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.56 (d, 2H, *J* = 7.3), 7.49 (d, 2H, *J* = 8.3), 7.38 (dd, 2H, *J* = 7.3, 7.3), 7.32 (d, 2H, *J* = 8.3), 7.28 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5), 3.52 (s, 3H), 2.55 (dd, 1H, *J* = 4.8, 2.4), 2.45 (m, 1H), 2.36 (d, 1H, *J* = 11.5), 2.22 (dd, 1H, *J* = 4.8, 2.4), 2.12 (d, 1H, *J* = 11.5), 1.71 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.4, 141.1, 138.9, 136.2, 129.1, 128.89, 128.7, 127.0, 126.4, 51.1, 51.1, 37.2, 33.2, 33.1, 32.0, 21.3, 21.2; ms (FAB, *m*-nitrobenzyl alcohol) *m/z* 302 (M<sup>+</sup>), 271, 243, 236; IR (KBr) 3059, 3026, 2946, 1705, 1175 cm<sup>-1</sup>. UV - vis (hexane): λ<sub>max</sub> (log ε) = 264 (4.34). Anal. Calcd for C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C, 83.42; H, 6.00. Found: C, 83.12; H, 6.08.

PQ. Yield 71.3%; mp 92.5–93.0 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.27–7.25 (m, 4H), 7.19 (t, 1H, *J* = 9.2, 3.8), 3.53 (s, 3H), 2.56 (ddd, 1H, *J* = 4.8, 2.4, 1.0), 2.46 (ddd, 1H, *J* = 4.8, 4.8, 1.0), 2.38 (dd, 1H, *J* = 10.3, 1.0), 2.24 (ddd, 1H, *J* = 4.8, 2.4, 1.0), 2.15 (dd, 1H, *J* = 10.3, 1.0), 1.72 (ddd, 1H, *J* = 4.8, 4.8, 1.0); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.1, 136.7, 134.0, 127.3, 125.8, 50.8, 36.9, 32.6, 31.9, 31.4, 31.1, 28.9, 20.1; ms (FAB, *m*-nitrobenzyl alcohol) *m/z* 226 (M<sup>+</sup>), 211, 167, 66; IR (KBr) 3085, 3061, 3030, 2947, 2924, 1699, 1197 cm<sup>-1</sup>. UV - vis (hexane): λ<sub>max</sub> (log ε) < 200 nm. Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C, 79.62; H, 6.24. Found: C, 79.34; H, 6.24.

【0036】(実施例3) 実施例1および実施例2において合成した全ての化合物の異性体は、キラルゲルカラムクロマトグラフィー (HPLC, JAI LC-908) により分割した。次のキラルゲルカラムがキラル異性体の分割に用いられた。すなわち、(+) - および (-) - PQを除く、全ての (+) - および (-) - ノルボナジエン化合物およびクワドリシクラン化合物は、CHIRALCEL OD (Daisel Chemical Co. Ltd) により分割した。溶出は、2-プロパノール/ヘキサン (±) - 1 - NN; 0.5/99.5, (±) - 1 - NQ; 1/99, (±) - 2 - NN; 1/99, (±) - 2 - NQ; 1/99, (±) - 4 - BN; 2/98, (±) - 4 - BQ; 10/90, (±) - PN; 1/99により行った。

【0037】また、(+) - および (-) - PQは、CHIRALPA AS (Daisel Chemical Co. Ltd) により分割した。溶出は、2-プロパノール/ヘキサン (0.5/9

5.5) により行った。分割されたキラル異性体の% e eは、キラルゲルカラムクロマトグラフィー (HPLC JAI GULLIVER (PU-980, 860-CO, UV-970) により算出された。次のキラルゲルカラムがキラル異性体の% e eの算出に用いられた。

【0038】すなわち、(±) - 4 - BN, (±) - PQを除いては、他の (±) - ノルボナジエン化合物およびクワドリシクラン化合物は、CHIRALCEL OD (Daisel Chemical Co. Ltd) により分析された。溶出は、2-プロパノール/ヘキサン (±) - 1 - NN; 0.5/99.5, (±) - 1 - NQ; 0.5/99.5, (±) - 2 - NN; 0.5/95.5, (±) - 2 - NQ; 0.5/99.5, (±) - 4 - BQ; 5/95, (±) - PN; 1/99) により行った。

【0039】(±) - 4 - BNの場合には、CHIRALPAK OJ (Daisel Chemical Co. Ltd) により、2-プロパノール/ヘキサン (10/90) 溶出で行った。また、



(±) - P Qの場合には、CHIRALPAK AS (Daisel Chemical Co. Ltd)により、2-プロパノール/ヘキサン (1/9) 溶出で行った。

(実施例4) 前記実施例の全てのノルボナジェン化合物のUVスペクトルおよびUV CDスペクトルがヘキサン溶媒中のものとして測定された。これらのデータに基づいてキロプティカル (chiroptical) 特性 (molar extinction coefficient, molar CDおよび $\Delta\epsilon/\epsilon$ ) から測定された。またヘキサン溶媒中の比旋光度についても測定した。

【0040】この際に、molar CD ( $\Delta\epsilon$ ) および比旋

	$[\alpha]^{20}_D$	c	Solvent
(-)-PN	-6.55°	0.962	hexane
(-)-4-BN	-215.9°	0.189	hexane
(-)-2-NN	-206.2°	0.100	hexane
(-)-1-NN	-17.1°	0.0302	hexane

【0043】以上のことから、いずれのキラルはノルボナジェン化合物も比較的大きなモル円二色性と比旋光度を示すことが確認された。たとえばナフチル基を導入した(-)-2-NNの場合には、図2に示したように、 $\Delta\epsilon = -35.9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (at 242 nm) であり、表5に示したように $[\alpha]^{20}_D = 206.2^\circ$  (C: 0.100, hexane) である。

(実施例5) 前記実施例の全てのクワドリシクラン化合物について、実施例4と同様に、そのUVスペクトルおよびUV CDスペクトルがヘキサン溶媒中のものとし

	$[\alpha]^{20}_D$	c	Solvent
(+)-PQ	13.6°	0.177	hexane
(+)-4-BQ	63.37°	0.202	hexane
(+)-1-NQ	137.2°	0.0198	hexane
(+)-2-NQ	63.9°	0.144	hexane

【0046】(実施例6) 前記実施例における全ての(-)-ノルボナジェン化合物に対して光照射した。光異性化反応によって全ての化合物が各々対応する(+)-クワドリシクラン化合物に変換されたことがCDスペクトルにより確認された。図9は、このCDスペクトルの変化を示したものである。

【0047】この図9においては、

- (a) (-)-PN (330 nm光照射)
- (b) (-)-4-BN (350 nm光照射)
- (c) (-)-1-NN (350 nm光照射)
- (d) (-)-2-NN (350 nm光照射)

の場合を示し、図9の丸印は、等吸収点 (isosebastic point) を示している。照射前の実際のスペクトルから、照射により破線のものに矢印方向の順に変化していることを示している。

【0048】また、光照射による以上のCDスペクトルの変化(図9)とともに、図10に示したように、

(-)-ノルボナジェン化合物のUVスペクトルも、対

光度については、実施例3に示した% eeにより正確なものとしている。図1は、1-NNの光学活性体のキロプティカル特性を示したものである。また、図2は、2-NNの、図3は、4-BNの、図4は、PNの光学活性体キロプティカル特性を示したものである。いずれの図においても、実線は(-) 一体を破線は(+) 一体を示している。

【0041】そして次の表5は、比旋光度を示している。

【0042】

【表5】

て測定された。これらデータに基づいてキロプティカル特性が測定された。また、ヘキサン溶媒中の比旋光度も測定された。

【0044】図5は、1-NQの、図6は、2-NQの、図7は、4-BQの、図8は、PQの光学活性体のキロプティカル特性を示している。実線は(+) 一体を、破線は(-) 一体を示している。そして次の表6は、比旋光度を示している。

【0045】

【表6】

応するクワドリシクラン化合物のものに変化することも確認された。このUVスペクトルの場合にも等吸収点 (isosebastic point) が確認された。以上のことから、前記全ての(-)-ノルボナジェン化合物は、(+)-クワドリシクラン化合物に光異性化することがわかる。この光異性化反応では、スペクトルの変化からも副反応を生じていないこともわかる。

【0049】実際、HPLC分析によっても副反応生成物の存在は確認されなかった。これらのことから定量的に光異性化反応が進むことが判明した。

【0050】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、光異性化に基づく光吸収波長の変化を利用した情報記録とともに、円偏光または旋光度の変化を利用する情報記録が可能とされて、飛躍的に記録容量の増大が図られる記録媒体用等として有用な、キラルなノルボナジェンクワドリシクラン誘導体が提供される。

【0051】この物質は、光異性の際に大きな分子容量

の変化、構造変化が少なく、副反応がなく繰り返し正逆両反応を光によって行わせることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (+) - および (-) - 1 - NN のキロプティカル特性を示した図である。

【図2】 (+) - および (-) - 2 - NN のキロプティカル特性を示した図である。

【図3】 (+) - および (-) - 4 - BN のキロプティカル特性を示した図である。

【図4】 (+) - および (-) - PN のキロプティカル特性を示した図である。

【図5】 (+) - および (-) - 1 - NQ のキロプティ

カル特性を示した図である。

【図6】 (+) - および (-) - 2 - NQ のキロプティカル特性を示した図である。

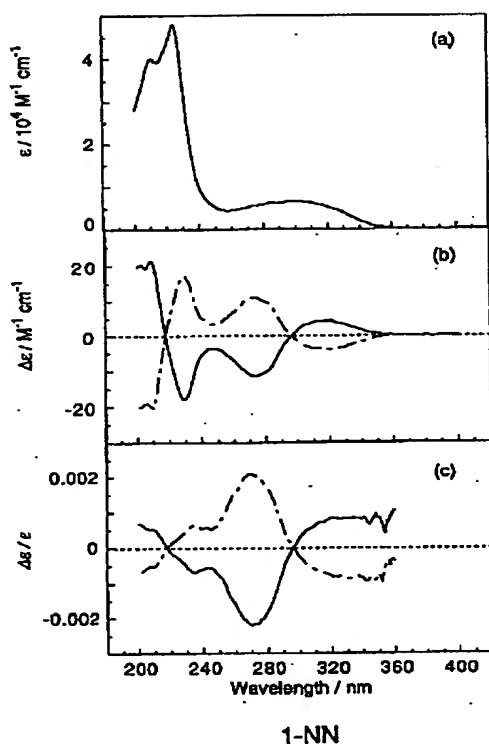
【図7】 (+) - および (-) - 4 - BQ のキロプティカル特性を示した図である。

【図8】 (+) - および (-) - PQ のキロプティカル特性を示した図である。

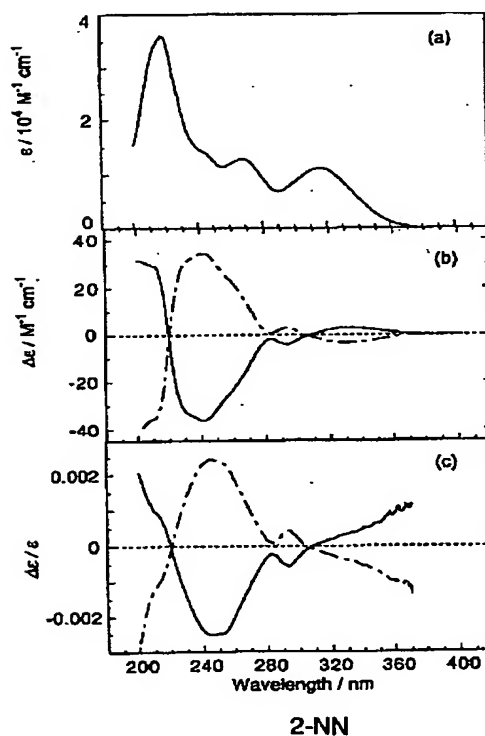
【図9】 光異性化における CD スペクトルの変化を示した図である。

【図10】 光異性化における UV スペクトルの変化を示した図である。

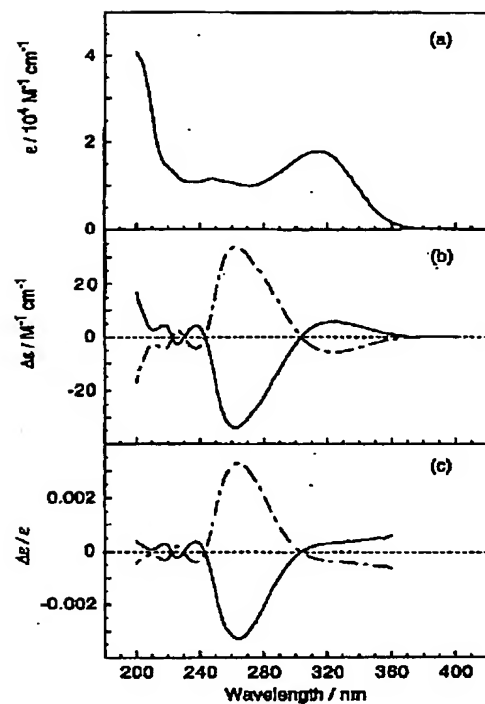
【図1】



【図2】

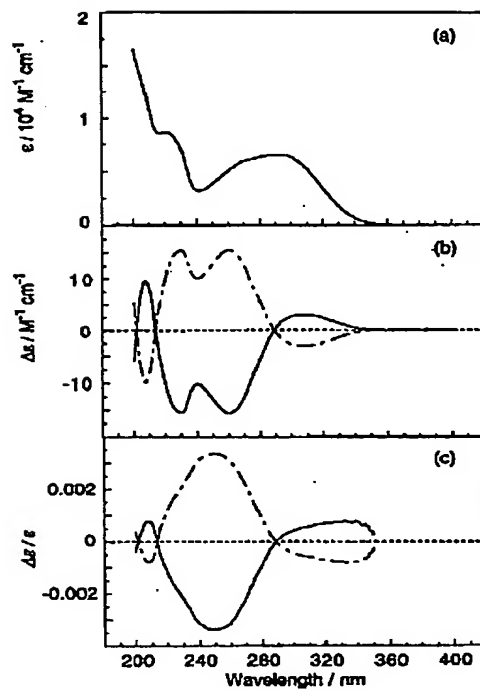


【図3】



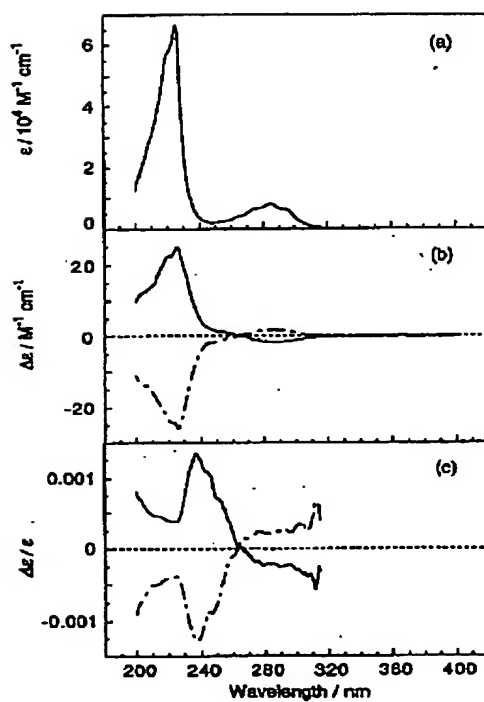
4-BN

【図4】



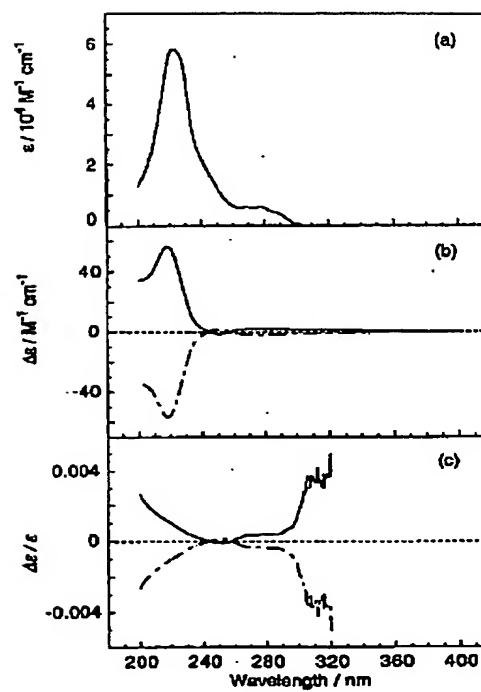
PN

【図5】



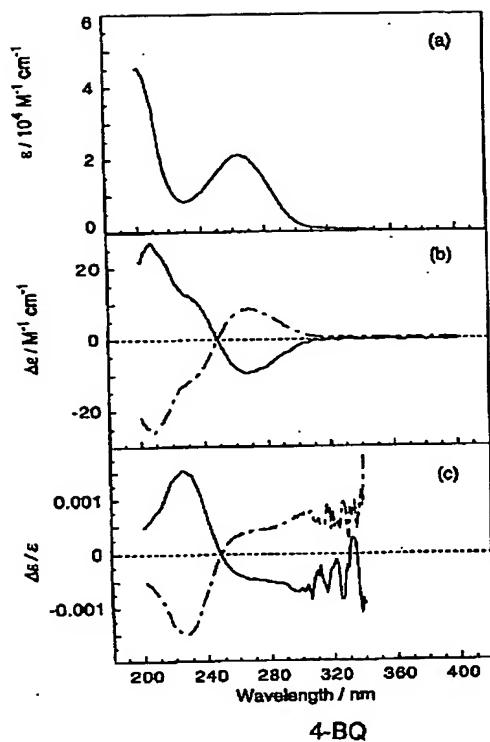
1-NQ

【図6】

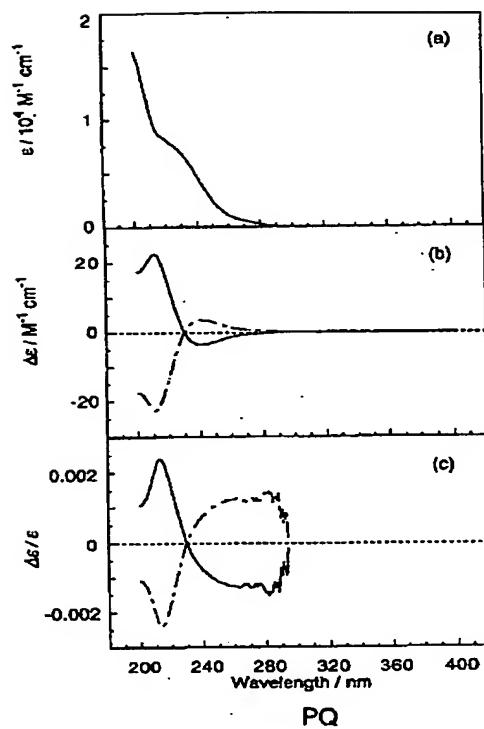


2-NQ

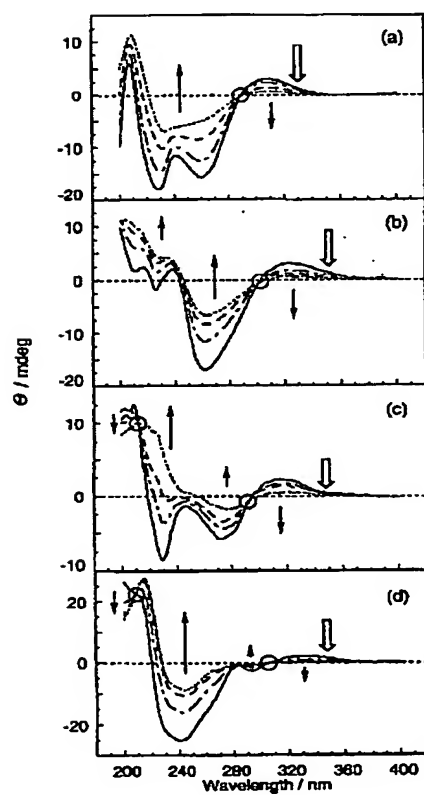
【図7】



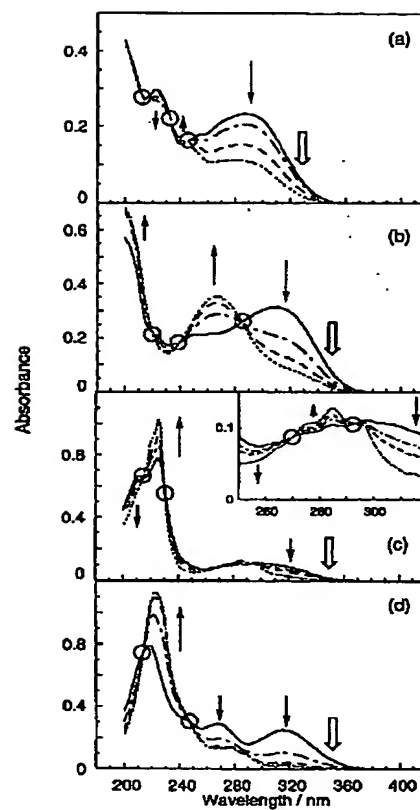
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA23 EA31 EA32 FB41  
 FB50  
 4H006 AA01 AA03 AB92 AC28 AD17  
 BJ30 BJ50 BT14 FC34 FC36  
 FC54  
 5D029 JA04 JB16